

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149991

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
C08G 18/62
C08K 3/00
C08K 3/32
C08K 5/04
C08K 13/02
C08L 75/12
H01B 1/06
H01G 9/038
H01G 9/035
H01M 6/18

(21)Application number : 10-315100

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 05.11.1998

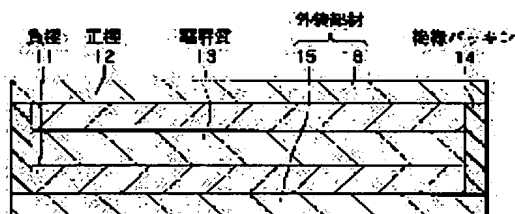
(72)Inventor : AOKI MASAHIRO

(54) ELECTROLYTE, AND BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte having high ion conductivity and high thermal stability and a battery using it.

SOLUTION: A negative electrode 11 and a positive electrode 12 are layered via an electrolyte 13. The electrolyte 13 contains a polymer compound having an acrylonitrile component and at least, one component selected from a urethane component and a urea component, a light metal salt, and a solvent. The polymer compound is composed of a copolymer of a terminal-modified polyacrylonitrile having hydroxyl groups or amino groups in its both terminals and a triisocyanate compound, or a copolymer of a terminal-modified polyacrylonitrile having isocyanate groups in its both terminals and a triol compound or a triamino compound. Three-dimensional network structure by chemical bonds is constituted thereby in addition to physical bond of the polyacrylonitrile components to impart high mechanical strength even at a high temperature.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-149991
(P2000-149991A)

(43)公開日 平成12年 5月30日 (2000. 5. 30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 0 2
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 J 0 3 4
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 G 3 0 1
	3/32	3/32	5 H 0 2 4
	5/04	5/04	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-315100

(22)出願日 平成10年11月 5日 (1998. 11. 5)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6丁目 7番35号

(72)発明者 青木 正裕

東京都品川区北品川 6丁目 7番35号 ソニ
ー株式会社内

(74)代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

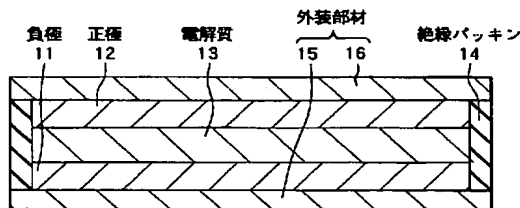
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解質およびそれを用いた電池

(57)【要約】

【課題】 高いイオン伝導度を有すると共に、高い熱安定性を有する電解質およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 電解質13を介して負極11と正極12とが積層されている。電解質13は、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物と、軽金属塩と、溶媒とを含んでいる。高分子化合物は、両端に水酸基またはアミノ基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリイソシアナート化合物との共重合体、あるいは両端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリオール化合物またはトリアミノ化合物との共重合体により構成される。これにより、ポリアクリロニトリル成分の物理結合に加えて、化学結合によっても三次元網目構造が構成される。よって、高温においても高い機械強度を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方と、アクリロニトリル成分とを有する高分子化合物と、
電解質塩と、
この電解質塩を溶解する溶媒とを含むことを特徴とする電解質。

【請求項2】 前記高分子化合物は、水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を末端に有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項3】 前記高分子化合物は、水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を末端に有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリイソシアナート化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項2記載の電解質。

【請求項4】 前記高分子化合物は、末端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルと水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を有する化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項5】 前記高分子化合物は、末端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリオール化合物またはトリアミノ化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項4記載の電解質。

【請求項6】 前記電解質塩は、 LiPF_6 を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項7】 前記溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチラクトンのうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項8】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、
前記電解質は、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物と、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含むことを特徴とする電池。

【請求項9】 前記電解質は、高分子化合物として、水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を末端に有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項10】 前記電解質は、高分子化合物として、水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を末端に有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリイソシアナート化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項11】 前記電解質は、高分子化合物として、末端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルと水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を有する化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項12】 前記電解質は、高分子化合物として、末端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリオール化合物またはトリアミノ化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項11記載の電池。

【請求項13】 前記電解質は、電解質塩として、 LiPF_6 を含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項14】 前記電解質は、溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチラクトンのうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリロニトリル成分を有する高分子化合物と、電解質塩と、溶媒とを含む電解質およびそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの小型のポータブル電子機器が急速に普及しつつある。それに伴い、それらの電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する電池の開発が望まれている。

【0003】 高エネルギー密度を実現することができる電池としては、例えば、リチウム電池が有望である。このリチウム電池では、従来、正極と負極との間のイオン伝導を司る物質として、水あるいは有機溶媒などに電解質塩を溶解させた電解液よりなる液状の電解質が用いられてきた。しかし、液状の電解質は漏液の問題があり、金属製の容器を用いて機密性を高くする必要があったので、電池の重量が重くなってしまうと共に、密閉工程が煩雑であった。

【0004】 そこで、最近では、液漏れの問題を解決するために、電解液を適当な高分子架橋体に含浸させたゲル状電解質の研究が精力的に行われている。このゲル状電解質は、室温で 1 mS/cm 以上という比較的高いイオン伝導度を示すことが知られている。代表的なゲル状電解質としては、高分子架橋体にポリエチレンオキシドに代表されるポリアルキレンオキシドを用いたものが最も一般的であるが、その他にも、ポリビニリデンフルオリドあるいはポリアクリロニトリルなどを用いたものも知られている。これらは、隣接分子鎖間のファンデルワールス力による結合を架橋点とするいわゆる物理ゲルである。

【0005】 これら物理ゲルは、高いイオン伝導度由来する良好な電池特性を得ることができ、特に、ポリアクリロニトリルを用いたゲル状電解質は、特開平8-264205号公報に記載されているように高い難燃性を有すると共に、特願昭63-233574号明細書や特願平4-31451号明細書において言及されているよ

うに高温で溶融した後に冷却するだけで製造することができることから、工業的な見地からも実用性の高い、極めて優れた材料である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリアクリロニトリルを用いたゲル状電解質に代表されるような物理ゲルでは、ゲル化過程と溶液化過程とが本質的に可逆過程であることから、機械強度（構造強度）の温度依存性を有する。そのため、実用的な温度領域においては問題はないものの、100℃を超えるような使用環境下における電池の安全性を確保するためには、この可逆反応を抑制する必要がある。

【0007】この可逆反応を抑制する手段の1つとしては、例えば、特開平7-37419号明細書に記載されているように、ポリアルキルエチレンオキシドをポリアクリロニトリルを含むゲル状電解質内における架橋点として作用させる方法が提案されている。しかし、この方法では、ポリアクリロニトリルとポリアルキルエチレンオキシドとの相溶性が低いために均質なゲル状電解質を得ることが難しく、その上、ポリアルキルエチレンオキシドの存在はイオン伝導度を低下させる方向、あるいは直流抵抗成分を増大させる方向に働くために、十分なイオン伝導度が得られないという問題があった。

【0008】また、上述の可逆反応を抑制する他の手段としては、ポリアクリロニトリル分子内に、アクリレートのような光あるいは熱によって架橋する官能基を有するセグメントを共重合させる方法も考えられるが、この場合、分子の対称性が著しく悪化し、ゲル状物質になり得るゲル組成範囲が狭くなってしまうという問題がある。

【0009】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたもので、その目的は、高いイオン伝導性を有すると共に、高い熱安定性も有する電解質およびそれをを用いた電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明による電解質は、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物と、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含むものである。

【0011】本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電解質は、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物と、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含むものである。

【0012】本発明による電解質では、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物を含んでいるので、高いイオン伝導性を有すると共に、熱安定性に優れている。

【0013】本発明による電池では、電解質塩の解離により生じたイオンが負極と正極との間で電解質中を移動

することにより放電する。ここでは、本発明の電解質を備えているので、優れた電池性能を示すと共に、耐熱性に優れている。

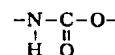
【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

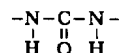
【0015】本発明の一実施の形態に係る電解質は、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物と、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んでいる。ここで、ウレタン成分とは化1に示した分子構造を言い、ウレア成分とは化2に示した分子構造を言い、アクリロニトリル成分とは化3に示した分子構造を言う。なお、高分子化合物がポリアクリロニトリル成分を有する場合も、アクリロニトリル成分を有する場合に該当する。

【0016】

【化1】



【化2】



【化3】



【0017】このような構造を有する高分子化合物としては、例えば、水酸基（-OH）およびアミノ基（-NH₂）の少なくとも一方を末端に有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基（-N=C=O）を有する化合物との共重合体、あるいは末端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルと水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を有する化合物との共重合体がある。ここで、イソシアナート基を有する化合物、または水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を有する化合物は、末端変成ポリアクリロニトリルを結合する鎖延長剤となる。

【0018】すなわち、これらの高分子化合物は、複数のアクリロニトリル成分（具体的にはポリアクリロニトリル成分）が鎖延長成分を介して結合された構造を有しており、各アクリロニトリル成分と鎖延長成分とはウレタン成分またはウレア成分により結合されている。なお、ウレタン成分は水酸基とイソシアナート基との結合により形成され、ウレア成分はアミノ基とイソシアナート基との結合により形成される。

【0019】これにより、この高分子化合物は、アクリロニトリル成分の隣接分子鎖間におけるファンデルワールス力による結合に加えて、ウレタン成分またはウレア成分を介して結合された鎖延長成分による化学結合により三次元網目構造を形成するようになっている。よっ

て、物理ゲルの特徴である高いイオン伝導性を得ることができると共に、化学結合による架橋も存在しているので、高温でも高い機械強度を得ることができるようになっている。

【0020】ここで、アクリロニトリル成分と鎖延長成分との結合にウレタン成分またはウレア成分を用いているのは、これらの結合がウレタン樹脂またはウレア樹脂において汎用的に用いられているものであり、反応を高い精度で制御することができるからである。よって、末端変成ポリアクリロニトリルの分子量を調節することにより、架橋密度を容易に制御することができ、簡単に再現性よくこの高分子化合物を得ることができるようになっている。

【0021】なお、この高分子化合物は、アクリロニトリル成分またはポリアクリロニトリル成分の両端にウレタン成分またはウレア成分を介して鎖延長成分が結合されていることが好ましい。化学結合による架橋の効果を高くすることができるからである。また、鎖延長成分にはいくつかのアクリロニトリル成分が結合されていてもよいが、特に、3個のアクリロニトリル成分が結合されることが好ましい。単純な構造で化学結合による三次元網目構造を形成することができるからである。すなわち、この高分子化合物としては、例えば、両端に水酸基またはアミノ基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリイソシアナート化合物との共重合体、あるいは両端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとトリオール化合物またはトリアミノ化合物との共重合体が好ましい。

【0022】この高分子化合物におけるアクリロニトリル成分（具体的にはポリアクリロニトリル成分）の平均分子量は5,000～1,000,000程度であることが好ましい。アクリロニトリル成分の平均分子量はゲル化の程度と密接な関係を有しており、この範囲内において良好なゲル状となるからである。また、アクリロニトリル成分の平均分子量は50,000～500,000程度であれば更に好ましい。架橋点数と非架橋部位とのモル比は機械強度に影響を与え、この範囲内において良好な機械強度を得ることができるからである。

【0023】電解質塩は解離によりイオン伝導性を持たせるためのものであり、電解質における濃度（ここでは溶媒中における濃度）は0.6～1.5モル/dm³の範囲内であることが好ましい。電解質塩としては軽金属塩などが挙げられ、具体的には、リチウム(Li)塩、ナトリウム(Na)塩あるいはカリウム(K)塩などのアルカリ金属塩、またはカルシウム(Ca)塩あるいはマグネシウム(Mg)塩などのアルカリ土金属塩などから目的に応じて用いられる。

【0024】なお、リチウム塩としては、LiPF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、

LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiCF₃CO₂あるいはLiN(CF₃CO₂)₂などがあり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられてもよい。中でも、LiPF₆は難燃効果を得ることができるので、電解質塩として好ましい。また、LiN(CF₃SO₂)₂もLiPF₆に次いで高い難燃効果を得ることができるので、LiPF₆と共に電解質塩として用いてもよい。

【0025】溶媒としては、例えば電解質塩にリチウム塩を用いた場合など、電位窓がリチウム電位に対して-0.3～5.0Vの範囲内となるものが用いられる。例えば、溶媒には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチラクトン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、ジプロピルカーボネート、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、アニソール、酢酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどの非水溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられてもよい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチラクトンは、電気化学的に安定であると共に、高い誘電率を有し、良好なイオン伝導度を得ることができるので、溶媒として好ましい。

【0026】このような構成を有する電解質は、次のようにして製造することができる。

【0027】まず、例えば、露点が-40℃の雰囲気中において、両端に水酸基を有する末端変成ポリアクリロニトリルを溶媒である所定量の環状エステル化合物に対して添加し、全体が透明になり均一に混合された溶媒混合溶液が得られるまで、ホモジナイザーを用いて加熱しながら攪拌する。

【0028】次いで、この溶媒混合溶液に、例えば、電解質塩であるLiPF₆を添加し、透明な電解混合溶液となるまでホモジナイザーを用いて攪拌する。続いて、この電解混合溶液に、例えば、鎖延長剤である2,4,6-トリレントリイソシアナートと、増感剤であるジオクチル錫ジウラレートとを添加し、均一な最終混合溶液が得られるまでホモジナイザーを用いて攪拌する。

【0029】最終混合溶液が透明となったことを確認したのち、例えば、この最終混合溶液をガラスシャーレ上に適量流延し、100℃で所定時間加熱して架橋反応を完結させ、末端変成ポリアクリロニトリルと2,4,6-トリレントリイソシアナートとの間にウレタン結合を生じさせる。そののち、室温で数時間徐冷することにより、本実施の形態に係る電解質が得られる。

【0030】なお、ここでは、両端に水酸基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する化合物との共重合体により高分子化合物を構成する場合の製造方法について説明したが、両端にイソシアナ-

ト基を有する末端変成ポリアクリロニトリルと水酸基を有する化合物との共重合体により高分子化合物を構成する場合も同様にして製造することができる。但し、この場合は、末端変成ポリアクリロニトリルとして末端にイソシアナート基を有するものを用い、かつ鎖延長剤として水酸基を有する化合物を用いるようにする。

【0031】また、末端にアミノ基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する化合物との共重合体、または末端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとアミノ基を有する化合物との共重合体により高分子化合物を構成する場合も同様にして製造することができる。但し、これらの場合には、末端変成ポリアクリロニトリルとして末端にアミノ基を有するものまたはイソシアナート基を有するものを用いると共に、鎖延長剤としてイソシアナート基を有する化合物またはアミノ基を有する化合物を用い、それらの間でウレア結合を生じさせることにより製造する。

【0032】このようにして製造される電解質は、次のようにして電池に用いられる。ここでは、リチウムを用いた二次電池の例を挙げ、図面を参照して、以下に説明する。

【0033】図1は、本実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の断面構造を表すものである。なお、図1に示したものは、いわゆるペーパー型といわれるものである。この二次電池は、負極11と正極12とが本実施の形態に係る電解質13を介して積層されている。これらの側面には絶縁パッキン14が配設されており、負極11と正極12とを間に挟むように配設された一对の外装部材15、16の周縁部と接着されることにより密閉されている。

【0034】負極11は、例えば、リチウム金属、リチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵および脱離することが可能な炭素質材料、シリコン化合物あるいはスズ化合物を含有している。なお、この炭素質材料は、所定の温度および雰囲気にて調製されたものであり、例えば、熱分解炭素類、石油コークスもしくはピッチコークスなどのコークス類、人造黒鉛類、天然黒鉛類、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、ガラス状炭素類、有機高分子材料焼成体あるいは炭素繊維などが用いられる。なお、有機高分子材料焼成体というのは、有機高分子材料を不活性ガス雰囲気中または真空中において500℃以上の適当な温度で焼成したものである。

【0035】正極12は、例えば、正極活物質として、リチウムを含有するリチウム複合酸化物もしくはリチウム複合硫化物、または Ti_xS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ あるいは V_2O_5 などのリチウムを含有しない金属硫化物もしくは酸化物を含んでいる。特に、エネルギー密度を高くするには、 Li_xMO_2 を主体とするリチウム複合酸化物を含んでいることが好ましい。なお、Mは一種以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト(C

o)、ニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)のうちの少なくとも1種が好ましい。また、 x は通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ (x および y の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1$ である。)あるいは $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

【0036】なお、このリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように粉碎混合し、酸素雰囲気中において600～1000℃の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

【0037】電解質13は、ここでは電解質塩としてリチウム塩を含んでいる。

【0038】なお、図1においては図示しないが、必要に応じて負極11と正極12との間にセパレータを配設することもできる。セパレータは、負極11と正極12とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつリチウムイオンを通過させるものであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の不織布、セラミックフィルム、または多孔質フィルムにより構成することができる。この場合、電解質13はセパレータに含浸されることにより機能する。

【0039】このような構成を有する二次電池は次のように作用する。

【0040】この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極12からリチウムがイオンとなって脱離し、電解質13を介して負極11に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極11からリチウムがイオンとなって脱離し、電解質13を介して正極12に吸蔵される。ここで、電解質13は、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物を含んでおり、その三次元網目構造の間に溶媒とリチウムイオンとを保持している。よって、高いイオン伝導性を有すると共に、高温下においても高い機械強度を有し、自己形状保持性が維持される。よって、高温においても安全性が確保される。

【0041】このように、本実施の形態に係る電解質によれば、ウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方とアクリロニトリル成分とを有する高分子化合物を含んでいるので、アクリロニトリル成分の隣接分子鎖間におけるファンデルワールス力による結合に加えて、ウレタン成分またはウレア成分を介して結合された鎖延長成分による化学結合により三次元網目構造を構成することができる。よって、物理ゲルの特徴である高いイオン伝導性を得ることができると共に、化学結合による架橋が存在しているので、高温でも高い機械強度(すなわち自

己形状保持性)を得ることができ、熱安定性を向上させることができる。

【0042】従って、この電解質を用いて電池などの電気化学デバイスを構成すれば、優れた性能を得ることができると共に、高温でも漏液することがなく、安全性を確保することができる。すなわち、外装部材に熱融着性ラミネートフィルムなどを用いても漏液を防止することができ、重量を軽量化することができると共に、製造を容易とすることができる。

【0043】また、この電解質によれば、ウレタン成分またはウレア成分を介してアクリロニトリル成分を結合するようにしたので、高分子化合物を形成する際の反応を高い精度で制御することができる。よって、末端変成ポリアクリロニトリルの分子量を調節することにより、架橋密度を容易に制御することができ、簡単に再現性よく高分子化合物を形成することができる。

【0044】なお、電解質塩にLiPF₆を含むようにすれば、高い難燃性を得ることができ、溶媒にエチレン*

*カーボネート、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチルラク톤のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、高いイオン伝導度と安定した電気化学的特性を得ることができる。

【0045】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0046】実施例1～9として、まず、露点が-40℃の雰囲気中において、両端に水酸基を有する末端変成ポリアクリロニトリル(PAN; Poly Acrylonitrile)と、溶媒であるエチレンカーボネート(EC; Ethylene Carbonate)、プロピレンカーボネート(PC; Propylene Carbonate)およびγ-ブチルラク톤(GBL; Gamma Butyl Lactone)とを表1に示した割合で変化させてそれぞれ混合し、均一となるまでそれぞれ加熱しながら攪拌して各溶媒混合溶液を得た。

【0047】

【表1】

	末端変成 PAN (重量%)	EC (重量%)	PC (重量%)	GBL (重量%)	イオン伝導度 (mS/cm)	自己形状保持性	
						室温	130℃
実施例1	5	47.5	47.5		3.0	有	有
実施例2	5	63.3	31.7		2.8	有	有
実施例3	5	47.4	23.8	23.8	3.1	有	有
実施例4	10	45	45		2.9	有	有
実施例5	10	60	30		2.7	有	有
実施例6	10	45	22.5	22.5	2.8	有	有
実施例7	15	42.5	42.5		2.6	有	有
実施例8	15	56.7	28.3		2.7	有	有
実施例9	15	42.4	21.3	21.3	2.6	有	有

【0048】次いで、各溶媒混合溶液に、電解質塩であるLiPF₆を添加し、均一となるまでそれぞれ攪拌して各電解混合溶液を得た。なお、LiPF₆は、溶媒(EC, PCおよびGBL)に対する濃度が1.0モル/kgとなるように各溶媒混合溶液にそれぞれ添加した。続いて、各電解混合溶液に、鎖延長剤である2, 4, 6-トリレントリイソシアナートと、増感剤であるジオクチル錫ジウラレートとをそれぞれ添加し、均一となるまでそれぞれ攪拌して各最終混合溶液を得た。なお、2, 4, 6-トリレントリイソシアナートは、末端変成ポリアクリロニトリルに含まれる水酸基と、2, 4, 6-トリレントリイソシアナートに含まれるイソシアナート基とのモル比が一致するように各電解混合溶液に添加した。また、ジオクチル錫ジウラレートは、末端変成ポリアクリロニトリルの重量に対して0.3重量部(重量%)程度添加した。

【0049】各最終混合溶液が透明となったのち、これら各最終混合溶液をガラスシャーレ上に流延し、100℃で加熱して架橋反応を完結させ、末端変成ポリアクリ

ロニトリルと2, 4, 6-トリレントリイソシアナートとの間にウレタン結合を生じさせた。そののち、室温で徐冷して各電解質の試料を得た。

【0050】このようにして得られた各電解質の試料について、イオン伝導度の測定をそれぞれ行った。各イオン伝導度は、ガラスシャーレ上の各電解質を直径1.0cmの円柱状に切り出し、これを直径1.0cmの2枚の白金円盤電極に挟み込んだのち、25℃で複素インピーダンス法によりそれぞれ測定した。なお、測定には、インピーダンスアナライザ(HP4192A)を使用し、印加電圧0.5V、掃引周波数域5～13MHzの条件で行った。得られた結果を表1に合わせて示す。

【0051】また、上述した各電解質の試料とは別に、上述した各最終混合溶液を内径1.5cmの試験管に高さ5cmまで注ぎ、加熱により架橋反応を完結させたのち、室温で徐冷して各電解質の他の試料を得た。このようにして得られた各電解質の他の試料について、自己形状保持性試験をそれぞれ行った。自己形状保持性は室温および130℃についてそれぞれ観察し、試験管内にお

ける各電解質の形状から自己形状保持性の有無を判断した。なお、自己形状保持性の観察に際しては、各試料を室温または130℃の恒温槽中に2時間放置してから調べた。得られた結果を表1に合わせて示す。

【0052】なお、実施例1～9に対する比較例1～9として、末端変成ポリアクリロニトリルの代わりにポリアクリロニトリルのホモポリマを用い、かつ鎖延長剤および増感剤を添加しないことを除き、各実施例と同様に*

*として各電解質の試料を作製した。表2にPAN、EC、PCおよびGBLの各混合割合を示す。このようにして得られた各比較例についても、各実施例と同様にして、イオン伝導度の測定および自己形状保持性試験をそれぞれ行った。それらの結果を表2に合わせて示す。

【0053】

【表2】

	PAN (重量%)	EC (重量%)	PC (重量%)	GBL (重量%)	イオン伝導度 (mS/cm)	自己形状保持性	
						室温	130℃
比較例1	5	47.5	47.5		3.1	有	無
比較例2	5	63.3	31.7		3.0	有	無
比較例3	5	47.4	23.8	23.8	3.1	有	無
比較例4	10	45	45		3.0	有	無
比較例5	10	60	30		2.9	有	無
比較例6	10	45	22.5	22.5	3.0	有	無
比較例7	15	42.5	42.5		2.8	有	無
比較例8	15	56.7	28.3		2.7	有	無
比較例9	15	42.4	21.3	21.3	2.8	有	無

【0054】表1および表2からも分かるように、各実施例の電解質は、各比較例の電解質とほぼ同程度のイオン伝導度を有していることが分かった。すなわち、アクリロニトリル成分をウレタン成分を介して鎖延長成分と結合し、化学結合による三次元網目構造を形成するようにしても、イオン伝導性は低下せず、高いイオン伝導性を得られることが分かった。

【0055】また、各実施例の電解質は、室温および130℃の両方において自己形状保持性を有していた。これに対して、各比較例の電解質は、室温では自己形状保持性を有していたが、130℃では融解してしまい、自己形状保持性を有していなかった。これらの結果から、各実施例の電解質は、熱安定性に優れ、高温においても高い機械強度を有することが分かった。すなわち、アクリロニトリル成分をウレタン成分を介して鎖延長成分と結合し、化学結合による三次元網目構造を形成するようにすれば、高温における機械強度を改善できることが分かった。

【0056】なお、ここでは、130℃における自己形状保持性を観察したが、130℃よりも高温においても、同様に自己形状保持性を有するものと予想される。

【0057】また、実施例3および比較例3の各電解質をそれぞれ用い、次のような二次電池をそれぞれ作製した。まず、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)を正極活物質として90重量%、黒鉛を導電剤として6重量%、ポリフッ化ビニリデンを結着剤として4重量%の割合で混合し、混合粉末を得た。次いで、この混合粉末に、この混合粉末と同重量のジメチルホルムアミドを溶媒として加え、これらを混練して正極合材を調製した。

続いて、この正極合材をアルミニウム箔に塗布したのち、これを120℃の乾燥器中で乾燥させ、ロールプレスすることにより正極を作製した。

【0058】そののち、この正極と金属リチウムにより形成した負極とを用い、正極と負極との間に実施例3の電解質または比較例3の電解質をそれぞれ挿入して、図1に示した二次電池と同様のペーパー型の二次電池をそれぞれ作製した。なお、電池の大きさは直径を20mm、高さを2.5mmとした。

【0059】このようにして得られた各二次電池について、次のような充放電試験をそれぞれ行った。充電は、まず、電流密度0.5mA/cm²の定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行い、次いで、4.2Vの定電位で電流密度が0.005mA/cm²に達するまで定電位充電を行った。一方、放電は、電流密度0.5mA/cm²の定電流で電池電圧が2.5Vに達するまで放電を行った。図2に実施例3の電解質を用いた二次電池の充放電曲線を示す。なお、ここでは図示しないが、比較例3の電解質を用いた二次電池についても、図2と同様の結果が得られた。これらの結果から、本実施例によれば、比較例と同様の電池特性を得ることができることが分かった。すなわち、本実施例によれば、電池特性を損なうことなく、耐熱性を向上できることが分かった。

【0060】なお、ここでは具体的には説明しないが、実施例1、実施例2または実施例4ないし実施例9の各電解質を用いた二次電池についても同様の結果を得ることができる。また、ここでは、アクリロニトリル成分がウレタン成分を介して鎖延長成分と結合された高分子化

合物を用いた電解質について説明したが、アクリロニトリル成分がウレア成分を介して鎖延長成分と結合された高分子化合物を用いた電解質についても、同様の結果を得ることができる。

【0061】以上、実施の形態および各実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および各実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および各実施例においては、高分子化合物として、両端に水酸基またはアミノ基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する化合物との共重合体を具体的に説明したが、一端に水酸基を有し他端にアミノ基を有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する化合物との共重合体を用いることもできる。

【0062】また、本発明の電解質は、高分子化合物として、水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を末端に有する1種以上の末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する1種以上の化合物とが架橋された化合物を用いることもできる。更に、本発明の電解質は、高分子化合物として、水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を末端に有する末端変成ポリアクリロニトリルとイソシアナート基を有する化合物との共重合体のうちの2種以上を混合して含んでいてもよい。

【0063】加えて、本発明の電解質は、高分子化合物として、末端にイソシアナート基を有する1種以上の末端変成ポリアクリロニトリルと水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を有する1種以上の化合物とが架橋された化合物を用いることもできる。更にまた、本発明の電解質は、高分子化合物として、末端にイソシアナート基を有する末端変成ポリアクリロニトリルと水酸基およびアミノ基の少なくとも一方を有する化合物との共重合体のうちの2種以上を混合して含んでいてもよい。

【0064】加えてまた、上記実施の形態および各実施例においては、鎖延長剤として2, 4, 6-トリレンジイソシアナートを用いる場合について具体的に説明したが、イソシアナート基を有する他の化合物を用いてもよい。更にまた、増感剤としてジブチル錫ジウラレートを用いる場合について説明したが、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫ジラウレートあるいはスタナスオクトエートなどの他の錫系増感剤、またはトリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミンなどのアミン系増感剤を用いるようにしてもよい。

【0065】加えてまた、上記実施の形態および実施例においては、電解質塩としてリチウム塩を用いた二次電池について説明したが、本発明は、ナトリウム塩あるいはカルシウム塩など他の電解質塩を用いた電池についても同様に適用することができる。

【0066】更にまた、上記実施の形態および実施例においては、ペーパー型の二次電池について説明したが、コイン型、ボタン型、角型あるいはスパイラル構造を有

する筒型など他の形状を有する電池についても同様に適用することができる。

【0067】加えてまた、上記実施の形態および実施例においては、本発明の電解質を二次電池に用いる場合について説明したが、一次電池などの他の電池にも用いることができる。更に、コンデンサ、キャパシタあるいはエレクトロクロミック素子などの他の電気化学デバイスに用いることもできる。なお、例えば、コンデンサなどに本発明の電解質を用いる場合には、電解質塩としてアンモニウム塩などの塩基性基塩を用いることもできる。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の電解質によれば、ウレタン成分およびウレア成分のうちの少なくとも一方と、アクリロニトリル成分とを有する高分子化合物を含んでいるので、アクリロニトリル成分の隣接分子鎖間におけるファンデルワールス力による結合に加えて、ウレタン成分またはウレア成分を介する化学結合により三次元網目構造を構成することができる。よって、物理ゲルの特徴である高いイオン伝導性を得ることができると共に、化学結合による架橋が存在しているので、高温でも高い機械強度を得ることができ、熱安定性を向上させることができる。

【0069】また、高分子化合物がウレタン成分およびウレア成分の少なくとも一方を有するようにしたので、高分子化合物を形成する際の反応を高い精度で制御することができる。よって、架橋密度を容易に制御することができ、簡単に再現性よく高分子化合物を形成することができるという効果も奏する。

【0070】特に、請求項6記載の電解質によれば、電解質塩に LiPF_6 を含むようにしたので、高い難燃性を得ることができるという効果を奏する。

【0071】また、請求項7記載の電解質によれば、溶媒にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチラクトンのうちの少なくとも1種を含むようにしたので、高いイオン伝導度と安定した電気化学的特性を得ることができるという効果を奏する。

【0072】また、請求項8ないし請求項14のいずれか1項に記載の電池によれば、本発明の電解質を用いるようにしたので、イオン伝導度および高温での電解質の機械強度を高くすることができる。よって、優れた電池性能を得ることができると共に、高温での漏液を防止することができ、安全性を確保することができる。すなわち、外装部材に熱融着性ラミネートフィルムなどを用いることができ、重量を軽量化することができると共に、製造を容易とすることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】本発明の実施例3に係る二次電池の充放電試験

10

20

30

40

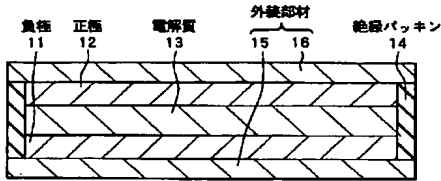
50

15

における充放電曲線を示す特性図である。

【符号の説明】

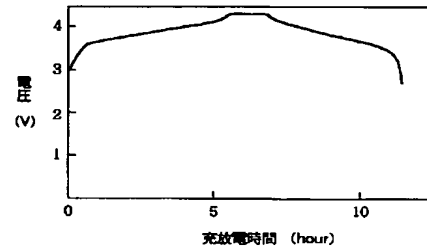
【図1】



16

11…負極、12…正極、13…電解質、14…絶縁パッキン、15、16…外装部材

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーム (参考)

C 0 8 K 13/02

C 0 8 K 13/02

C 0 8 L 75/12

C 0 8 L 75/12

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A

H 0 1 G 9/038

H 0 1 M 6/18

E

9/035

H 0 1 G 9/00

3 0 1 D

H 0 1 M 6/18

9/02

3 1 1

Fターム(参考) 4J002 CK051 DD036 DD056 DE196
 DE236 DG016 DH006 DK006
 EH007 EL067 GQ02 HA05
 4J034 CA05 CA16 CB04 CB07 DA01
 DA03 DB03 DB07 DB08 DP18
 HA02 HA08 JA42 MA01 QB07
 QC05 RA14
 5G301 CA16 CA30 CD01
 5H024 AA02 CC04 DD14 DD17 FF15
 FF18 FF19 FF23
 5H029 AJ06 AJ07 AK02 AK03 AK05
 AL01 AL06 AL12 AM01 AM02
 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
 BJ04 DJ09 HJ01